

⑯ 公開特許公報 (A)

平1-115914

⑯ Int.Cl.⁴C 08 F 220/18
212/10
220/18
// C 08 F 220/42

識別記号

102
MJV
MMG
MMX

庁内整理番号

7445-4J
8620-4J
8620-4J

⑯ 公開 平成1年(1989)5月9日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑯ 発明の名称 メタクリル樹脂

⑯ 特願 昭62-274410

⑯ 出願 昭62(1987)10月29日

⑯ 発明者 佐藤 文男 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内
 ⑯ 発明者 川地 保宣 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内
 ⑯ 出願人 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号
 ⑯ 代理人 弁理士 吉沢 敏夫

明細書

1. 発明の名称

メタクリル樹脂

2. 特許請求の範囲

- 1) フエニルメタクリレート 15~75重量%、芳香族ビニル化合物 20~65重量%およびシアン化ビニル化合物 5~30重量%を共重合させてなるメタクリル樹脂。
- 2) 芳香族ビニル化合物がステレン、 α -メチルステレンおよびビニルトルエンからなる群より選ばれた少なくとも1種である特許請求の範囲第1項記載のメタクリル樹脂。
- 3) シアン化ビニル化合物がアクリロニトリルまたはメタクリロニトリルである特許請求の範囲第1項または第2項記載のメタクリル樹脂。

3. 発明の詳細を説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は耐候性、耐油性および低吸湿性に優れたメタクリル樹脂に関するものである。

〔従来の技術〕

メチルメタクリレートを主成分とするメタクリル樹脂は、光学特性や耐候性に優れ広範囲に使用されているが、吸湿性が大きく、耐油性に劣り、使用にあたつて制限を受ける場合があつた。

一方、AS樹脂として知られているアクリロニトリル-ステレン共重合体は耐油性は良好なもののが光学特性、耐候性に劣り、屋外用途には適していなかつた。

また、MS樹脂として知られているメチルメタクリレート-ステレン共重合体やM AS樹脂として知られているメチルメタクリレート-アクリロニトリル-ステレン共重合体の様に、それぞれの単量体の特徴を引き出す試みがなされている(特開昭55-56112号等)。

〔発明が解決しようとする問題〕

しかしながら、上記の共重合体は耐候性や耐油性は良好であるが、吸湿性や機械的性質等は必ずしも満足されるものではなく、このため低

吸湿をも同時に満足する樹脂の開発が強く望まれているのが現状である。

〔問題点を解決するための手段〕

そこで本発明者らは A S 樹脂の持つ優れた耐油性や低吸湿性とメタクリル樹脂の持つ優れた光学特性や耐候性をあわせ持つ樹脂を開発すべく鋭意検討した結果、本発明を完成するに至つた。

即ち、本発明はフェニルメタクリレート 15 ~ 75 重量%、芳香族ビニル化合物 20 ~ 65 重量% およびシアノ化ビニル化合物 5 ~ 30 重量% を共重合させてなるメタクリル樹脂である。

本発明の樹脂における主要成分であるフェニルメタクリレートの使用割合は 15 ~ 75 重量%、好ましくは 25 ~ 70 重量% であり、15 重量% 未満では耐候性、機械的性質および低吸湿性が低下し、一方 75 重量% を超えると耐油性が低下する。

次に、第 2 の成分である芳香族ビニル化合物の使用割合は 20 ~ 65 重量%、好ましくは

25 ~ 55 重量% であり、20 重量% 未満では得られた樹脂の加工性が低下し、一方 65 重量% を超えると耐候性や耐油性が低下する。これらの芳香族ビニル化合物としては例えばステレン、 α -メチルステレン、 β -メチルステレン、 p -メチルステレン、1,3-ジメチルステレン、2,4-ジメチルステレン、 α -メチルステレン、 α -メチル- p -メチルステレン等が挙げられるが、本発明においてはステレン、 α -メチルステレンおよびビニルトルエンからなる群より選ばれた少なくとも 2 種を用いることが好ましい。

また、第 3 の成分であるシアノ化ビニル化合物の使用割合は 5 ~ 30 重量% であり、5 重量% 未満では耐油性が低下し、一方 30 重量% を超えると得られた樹脂が着色しやすく、加工性も低下する。本発明においては、シアノ化ビニル化合物としてはアクリロニトリルまたはメタクリロニトリルが好ましい。

本発明のメタクリル樹脂の製造は公知の懸濁

重合法、乳化重合法、塊状重合法、溶液重合法が適用できる。

また、本発明の樹脂を製造する好ましい方法として、10 時間で半減する温度が 50 ~ 120 °C のアゾビス系開始剤またはバーオキサイド系開始剤と、連鎖移動剤としてアルキル基の炭素数 8 ~ 12 の直鎖状または分岐状アルキルメルカプタンを用いて、60 ~ 150 °C の温度下で重合する方法が挙げられる。この場合、開始剤の使用量は単量体混合物 100 重量部に対し 0.01 ~ 2 重量%、好ましくは 0.02 ~ 1 重量% である。

なお、本発明のメタクリル樹脂の重合度は η_{rel} で 0.3 ~ 1.5 dL/g (ジメチルホルムアミド 50 mL に樹脂 0.1 g を溶解し、23 °C で測定した値) の範囲であることが、成形材料として用いる場合好ましい。特に好ましくは 0.5 ~ 0.9 dL/g の範囲である。

また、残存単量体量は 1.5 重量% 以下、特に 0.8 重量% 以下であることが好ましい。残存単

量体量が 1.5 重量% を超えると、耐候性の低下、シルバー状欠陥の原因となりやすい。

本発明のメタクリル樹脂は、必要に応じて可塑剤、滑剤、安定剤、染料、紫外線吸収剤等を添加することができる。

また、本発明の目的の範囲内でアクリル系グラフト共重合体、ジエン系共重合体等のエラストマー成分を添加することも可能である。

〔実施例〕

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。なお、実施例中「部」とあるのは「重量部」を、「%」とあるのは「重量%」をそれぞれ示す。

なお、実施例中の物性の評価は下記の通り行なつた。

- 1) H D T … A S T M - D - 648 (264 psi) に準じた。
- 2) 残存単量体量…ガスクロマトグラフィーによりペレットで測定した。
- 3) 全光線透過率、疊合度… A S T M - D - 1003

に準じた。

- 4) 耐油性…試片を23℃のガソリンに20時間浸漬後、目視判断した。
- 5) 耐候性…サンシャインウエザーメータ(スガ試験機(株)製)を用い63℃、雨有りで500時間後の変色等の外観を目視判断した。

実施例1

5Lの攪拌機付きオートクレープ中に、ポリメタクリル酸ソーダの0.4%水溶液2500gを仕込んだ後、第1表に示す単量体混合物1500gを投入し、実質的に酸素を除いた後、80℃に昇温してピーク温度がでるまで重合を行ない、更に95℃で2時間重合を継続した。得られた重合体を洗浄、乾燥した後、ペント付小型2軸押出機で試型し、ペレット化した。得られたペレットを小型射出成形機を用いて230℃で成形し、厚さ3mmの試片を作成した。この試片を用いて、以下の評価を実施した。結果を第2表に示す。

なお、60℃の温水に24時間浸漬後の吸水率を測定したところ30.4%であり、良好なものであつた。

実施例2～5、比較例1～3

第1表に示す組成の単量体混合物を用いた以外は実施例1と同様に実験を行なつた。結果を第2表に示す。

第 1 表

仕込み組成(部)	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
フェニルメタクリレート	5.0	3.0	6.0	4.0	4.0	1.0	市販のポリスチレン樹脂を用いた	市販のAS樹脂を用いた
ステレン	4.0	5.0	3.0	4.0	4.5	8.5		
α-メチルステレン	—	—	—	5	—	—		
アクリロニトリル	1.0	1.0	1.0	1.5	—	5		
メタクリロニトリル	—	—	—	—	1.5	—		
重合開始剤	アゾビスイソブチロニトリル	—	—	0.1	—	—	市販のポリスチレン樹脂を用いた	市販のAS樹脂を用いた
	フクロイルバーオキサイド	—	0.5	—	—	—		
	t-ブチルバーオキシ-2-エチルヘキサノエート	0.3	—	—	0.5	—		
	t-ブチルバーオキシソブチレート	—	—	—	—	0.5		
連鎖移動剤	ローオクチルメルカプタン	—	—	0.2	—	—		
	ロードデシルメルカプタン	—	—	—	0.15	0.25		
	t-ブチルメルカプタン	0.3	0.35	—	—	—		

第 2 表

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
H D T (℃)	92	88	93	96	94	90	91	87
残存单量 (g)	0.3	0.4	0.5	0.5	0.5	0.2	0.2	0.6
全光線透過率 (%)	91	90	91	91	88	90	90	88
屈折率 (%)	2	3	2	3	3	2	3	2
耐油性	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	表面荒れ	変化なし	表面荒れ
耐候性	曝露前	無色透明	淡黄色透明	無色透明	淡黄色透明	無色透明	黃色透明	無色透明
	曝露後	ほとんど変化なし	ほとんど変化なし	ほとんど変化なし	ほとんど変化なし	ほとんど変化なし	黄褐色透明	黃褐色透明

〔発明の効果〕

本発明のメタクリル樹脂は、AS樹脂の優れた耐油性、加工性および低吸湿性と、メタクリル樹脂の優れた透明性、耐候性を兼ね備えているため、自動車、電機、電子機器、OA機器等の部品、ミラー、雑貨など広範な分野に使用することができ、工業上優れた効果を奏する。

特許出願人 三菱レイヨン株式会社

代理人 弁理士 吉沢敏夫